



INVESTOR IN PEOPLE

PN - JP1132944 A 19890525
 PD - 1989-05-25
 PR - JP19870289300 19871118
 OPD - 1987-11-18
 TI - MEASURING INSTRUMENT OF COMPONENT IN SOLUTION TO BE MEASURED UTILIZING HIGH FREQUENCY
 IN - OGAWA SHOICHI;OKAMOTO KUNIO;TSUKADA NORIAKI
 PA - YAMATOYA SHOKAI
 IC - G01N24/08
 CT - JP57029845B B []; JP52090992 A []

© PAJ / JPO

PN - JP1132944 A 19890525
 PD - 1989-05-25
 AP - JP19870289300 19871118
 IN - OGAWA SHOICHI; others:02
 PA - YAMATOYA SHOKAI:KK
 TI - MEASURING INSTRUMENT OF COMPONENT IN SOLUTION TO BE MEASURED UTILIZING HIGH FREQUENCY
 AB - PURPOSE:To make it possible to measure components without contact with a solution to be measured, by making mutually act a permanent magnet, which is wound with an auxiliary coil from a low frequency AC generator on a tuning circuit including a high frequency oscillator.
 - CONSTITUTION:In order to solve the defects of a circuit system including a high frequency oscillator 1, i.e., a tuning circuit, a synthesized magnetic field of an intense magnetic field formed with a permanent magnet 7 and a weak AC magnetic field with an auxiliary coil 6 is made to act on a measuring system. The outer surface of a sample container 3 is wound with a high frequency coil 2 in the tuning circuit. The container 3 is provided in the synthesized magnetic field so that the magnetic field formed with the coil 2 is perpendicular to the synthesized magnetic field with the magnet 7 and the coil 6. The weak detected amount of a signal, which is generated in the tuning circuit, is increased with the overlapping of the magnetic field with the magnet 7 and the magnetic field with the coil 6, through which the low frequency AC is flowing. Thus, the components can be measured without contact with the solution to be measured.
 I - G01N24/08

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-132944

⑬ Int. Cl.⁴
G 01 N 24/08

識別記号 庁内整理番号
A-7621-2G

⑭ 公開 平成1年(1989)5月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 高周波を利用した測定溶液中の成分測定計

⑯ 特 願 昭62-289300

⑰ 出 願 昭62(1987)11月18日

⑱ 発 明 者 小 川 彰 一 神奈川県横浜市港北区箕輪町57番5
⑱ 発 明 者 岡 本 邦 夫 東京都日野市三沢718番地
⑱ 発 明 者 塚 田 典 明 東京都八王子市下恩方町492番47号
⑲ 出 願 人 株式会社ヤマトヤ商会 東京都港区虎ノ門5丁目9番7号
⑳ 代 理 人 弁理士 水野 喜夫

明 細 書

1. 発明の名称

高周波を利用した測定溶液中の成分測定計

2. 特許請求の範囲

1. 高周波を利用した測定溶液中の成分測定計において、

●低周波の交番電流発生器からの補助コイルに巻回された永久磁石、

●測定溶液用の試料容器を巻回した高周波発振器からの高周波コイルを、前記永久磁石の作る磁界と高周波コイルの作る磁界が直角になるように、前記永久磁石の磁界中に設置された高周波発振器と高周波コイルを含む同調回路、

●前記補助コイルに低周波の交番電流を印加した状態で、測定溶液の内容に依存して高周波コイルに生じる変化量を検出する、前記同調回路に設けられた検出計、

から構成されることを特徴とする高周波を利用した測定溶液中の成分測定計。

2. 高周波発振器が、10-30MHzの高周波を発生

するものである特許請求の範囲第1項に記載の高周波を利用した測定溶液中の成分測定計。

3. 低周波の交番電流発生器が、10-100kHzの交番電流を発生するものである特許請求の範囲第1項に記載の高周波を利用した測定溶液中の成分測定計。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、化学プロセスなどにおいて律速的に状態量成分を測定または検知することができる新規な非接触式、非破壊式の高周波を利用した測定溶液中の成分測定計に関するものである。

(従来の技術)

あらゆる工業、製造事業所および作業工程において、特に生産工場ではその生産工程(process)の条件を一定に保つとか、また時間的に定まった変化に従わせたりする制御がどうしても必要であり、種々の制御システムが組み込まれたときに最も有用な結果を生む。このことは省エネ、省力、

経済性等を左右することになり、合理的制御なしでは、それらの目的を十分に果たせないといえる。

特に、化学プロセスにおける制御システムには調節計、バルブ、攪拌あるいは化学反応そのものなど、多くの状態量の要素が含まれていて、それらの要因すべてが制御を成功するか否かにかかってくる。したがって、通常の化学プロセスの制御ではいわゆる状態量成分を検知して、その情報のフィードバックが基本になる。

一般に、化学プロセスでは律速的に成分検知が必要であり、フィードバックループ内の重要な要素であると共に不可欠な方法である。

従来の成分測定手段、特に化学的イオン制御プロセスにおいて用いられる成分測定(検知も含む、以下同じ。)方法としては、

①測定対象試料に測定計を直接接触させるか否かにより、接触的方法と非接触方法に大別するか、または別の角度からみて

②測定対象試料を破壊するか否かにより、破壊的方法と非破壊的方法に大別される。

定や%濃度の成分を取り扱うケースが多く、もはやpH1以下あるいはpH12以上の成分測定は不可欠である。pH計に限らず、従来の測定手段は実状にあわず、作業工程を制御することが困難になり、やむを得ず希釈法とか比率法といった方法を探る。これはどうしてもサンプリングによって行われるのが通例で、所望の成分を一部抜き取って測定するので、化学プロセスのライン系から廃棄することになり、制御のタイムラグや誤差が生じて精度の点、合理性の面に不満が多いものとなる。なお、この種の方法は前記した区分からすれば破壊的測定に位置づけられるものである。

一方、非破壊的測定では前記の欠点は無いものの、成分組成や性状の絶対値情報を得にくい難点がある。例えば化学的エッチング操作において、エッチング溶液は濃紺色特有の色相であり光学的測定を採用しても直接的に測定できない。またこのエッチング溶液を希釈したり、あるいは他の発色剤を用いて反射、透過、比色などで測定しようとしても測定が困難なものである。しかしながら、

前記した接触的方法/非接触的方法の区分において従来の成分測定計を考察すると、電導度計、pH計、ORP計(酸化還元電位計)、電位計、電流的滴定計などの測定対象となる成分溶液に電極(主として貴金属)を浸漬して測定する接触式のもの、あるいは光学的測定計(反射、透過、比色の測定)や電磁誘導式測定計(透電恒数、磁気モーメントの測定)などの非接触式のものがある。

そこで、次に前記した各種測定手段の実用性について考察する。

化学プロセスにおける成分性状を測定または検知する場合、往々にして、測定特性は対数値をとることが多い。したがって、高濃度域溶液あるいは極端に希薄な溶液では感度が一定にならず特に、高濃度領域では感度が低く成分測定は困難であるといえる。

即ち、高濃度領域成分の測定および検知ではpH計のようにpH1~2あるいは12~14値では酸誤差やアルカリ誤差という欠点がある。

實際上、諸工業および諸工業生産工程ではN規

諸工業における作業工程の、特に高濃度成分を扱う作業工程でしかも製造ラインの連続化の場合には、非破壊的測定方法や検知方法が最も適切な方法なのである。

また、成分測定の精度向上の面から従来技術を考察すると、例えば特に最近においては、測定系の物質の特性変化、性状変化を検出するうえで、半導体の諸効果を利用した多くのセンサが開発されている。しかしながら、この半導体素子は一般的には高い感度を有しているので変化量に関する信号の検出、増幅には有利であるものの、信号以外の変化量に対しても敏感に応答してしまう欠点があり、必ずしも精度向上に寄与するものではない。従って、新たに測定計を開発する場合、この測定精度を十分に確保することが極めて重要である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは、前記した従来の各種測定計の欠点を解消すべく鋭意検討した結果、高周波発振器を含む同調回路に、低周波の交番電流発生器から

の補助コイルで巻回された永久磁石とを相互作用させることにより、非接触式で非破壊式の、かつ測定精度の優れる高周波を利用した成分測定計が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

〔発明の構成〕

(問題点を解決するための手段)

本発明を概説すれば、本発明は、

高周波を利用した測定溶液中の成分測定計において、

●低周波の交番電流発生器からの補助コイルに巻回された永久磁石、

●測定溶液用の試料容器を巻回した高周波発振器からの高周波コイルを、前記永久磁石の作る磁界と高周波コイルの作る磁界が直角になるように、前記永久磁石の磁界中に設置された高周波発振器と高周波コイルを含む同調回路、

●前記補助コイルに低周波の交番電流を印加した状態で、測定溶液の内容に依存して高周波コイルに生じる変化量を検出する、前記同調回路に設

けられた検出計、

から構成されることを特徴とする高周波を利用した測定溶液中の成分測定計に関するものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。まず、本発明の高周波を利用した測定溶液中の成分測定計の構成について第1図の回路図に基づいて説明する。

第1図に示されるように、本発明の成分測定計の回路図は、大きくわけて

●高周波発生器(1)－高周波コイル(2) (これは試料容器(3)を巻回する)－検出計(4)の回路系、

●低周波の交番電流発生器(5)－補助コイル(6)－永久磁石(7) (磁石は補助コイルで巻回される)の系、の二つから構成される。

(i) 高周波発生器(1)を含む回路系について、

第1図の高周波発生器(1)－高周波コイル(2)－検出計(4)から構成される回路系を、第2図のように書きなおすと、これは周知の同調回路となる。従って、前記高周波発生器(1)を含む回路系を、以下、同調回路系ともいう。

第2図において、高周波発生器(1)より抵抗 r を通じて電流を流して、電圧降下 V を生じさせる。一方、高周波コイル(2)－試料容器(3)間の測定端子(A, B)に直列的に可変コンデンサ C を結び直列回路を形成する。いま、可変コンデンサ C を操作して回路の同調をとり、このときの端子電圧 V_c を電圧計で測定する。 V_c/V の比の値を Q 値とすれば、他の条件を一定にして試料溶液のみを変化させた場合、試料溶液の成分変化に応じて Q 値の変化量を検出することができる。なお、第2図の L_0 はコイルの自己インダクタンス、 R_c は抵抗、 C_0 はコンデンサである。

即ち、測定対象となる溶液試料を満たした試料容器(3)を、高周波発振器(1)を含む同調回路系の一部(等価回路として直列回路でも並列回路であっても良い)に挿入しておく、測定溶液の状態変化(成分化合物の変化やイオン濃度の変化など)に応じて、特性変化(溶液の電気伝導度、透電率など)、共振エネルギーの吸収が生じたとき、電氣的発振振側からみれば $V_c/V = Q$ 値が変わるこ

とになる。本発明の測定計は、この Q 値が変化するという現象にベースを置くもので、これにより測定溶液の濃度測定や成分検知、さらには生産プロセスの制御を行なおうとするものである。

次に、前記した Q 値の測定において、同調回路系がどのような特性をもつものでなければならないか説明する。

(イ) 今、高周波コイル(2)に巻回された試料容器(3)に測定溶液を入れて測定する場合、測定系の電気回路は、第3図(1)に示される等価回路が構成されていると認められる。第3図において、

C_s … 試料容器の静電容量

C_0 … 測定溶液の静電容量

R … 測定溶液の電気抵抗

L … 高周波コイルのインダクタンス

を示す。第3図(1)は説明の便宜上、測定溶液の特性として静電容量(C_s)と電気抵抗(R)のみを考慮し、外部エネルギーの吸収による共振などについては考慮していない。しかし、 Q 値の変動要因の説明としてはこれで十分と考えられる。このよう

な測定系において、 L と C_1 は一定であるから、 C_2 と R の変化に応じて電気的な変化量を捉えることができる。さらに本発明においては、高周波を用いていることから、 C_2 も殆んど変化しないから、この測定系の電気的な変化量は、 R に大きく依存することになる。測定溶液として電解質溶液を用い、その濃度測定を行なう場合を想定してみる。この場合、電質濃度が小さいとき R は大きく、従って高周波電流は R に流れず、ほとんど全部 C_2 を通して流れるので、第3図②のように R を無視して良い。第3図②のように R を無視すると、発振周波数 f は次式で表わされる。

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}, \quad C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$$

(ロ) 次に、電解質濃度が高くなると、 R は極めて小さくなるため、 $R=0$ と仮定して C_2 は短絡すると考えてよい。即ち、第3図③のように R と C_2 を無視した回路となり、その場合の発振周波数 f は次式で表わされる。

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_1}}$$

しかしながら、前記した10~30MHzの周波数帯では、同調回路系に生じるQ値の検出量が極めて微弱であり実用に供し得ない。

前記した欠点は、第1図に示した低周波の交番電流発生器④-補助コイル⑤-永久磁石⑦で形成される回路(以下、付加回路という。)により解決することができる。

(Ⅱ) 低周波の交番電流発生器④を含む回路系について。

前記(Ⅰ)の高周波発振器①を含む回路系、即ち同調回路系の欠点を解決するため、本発明においては測定系に永久磁石⑦による強磁界と補助コイル⑤による弱い交番電流磁界との合成磁界を作用させる。

即ち、同調回路における高周波コイル②により外周を巻回された試料容器③を、前記永久磁石⑦と補助コイル⑤とにより作られる合成磁界に対して高周波コイル②の作る磁界が直角になるように、前記合成磁界中に設置される。

これは、あたかもスピーカ-またはレシーバー

これは、 f が測定溶液の濃度には依存せず、 L と C_1 だけで決まることを意味する。

この場合、共振回路に流れる電流の最大値(最大の検出値)を得ようとするには、 R と C_2 の関係は次式を満足するものでなければならない。

$$2\pi f C_1 R = 1$$

即ち、上式において実際上 C_1 、 R が小さい値をとることから、 f をできるだけ高くする方が良いことが判る。

特に、測定溶液としてエッチング溶液などの濃度の高い電解質溶液を測定しようとする場合、 R は極めて小さい値をとるので高い周波数を使用する方が測定濃度範囲を広くとれるために有利である。

本発明者らの実験により、周波数が高くなればなるほど電磁シールドをより完全にしないと測定値にバラツキが生じること、経済性に欠けること、取扱上に電波法などの規定をうけること、などを考慮して数10MHz、より好ましくは10~30MHzの周波数が良好である。

の原理を応用したもので、永久磁石⑦の作る磁界と低周波の交番電流が流れている補助コイル⑤の作る磁界の重畳により前記(Ⅰ)の同調回路系により発生した微弱な検出量を増大ならしめる(振幅の増大)作用を利用(相互誘導作用の利用)したものとイえる。これを、測定系の化学種のレベルにたって考察すると次のようになる。

測定系に置かれた一つの化学種の原子核の核磁気共鳴を一定の周波数で測定してみると、化合物によって異った磁場(磁界)に共鳴点が現われる。そして原子またはイオンでは、その閉殻をなす電子は外磁場(永久磁石)を打ち消すような磁場(反磁場)を与えるが、反磁場は外磁場と同じ向きの磁場につけ加えられるようになる。これは外磁場によっても電子の電流分布が分極して磁気モーメントが誘起されることによるものと解される。

本発明は、低周波の交番電流発生器④を含む付加回路の設定により、測定溶液の変化に応じて高周波発振器①を含む同調回路に生じる微弱な検出量(変化量)を大きく増大させることができると

いう、新たな知見に基づいており、本発明により極めて有効な成分測定手段を提供することができる。

前記低周波の交番電流発生器⑤を含む付加回路において、低周波の交番電流発生器として例えば10~100KHz、出力電圧2~5Vのものが使用される。また、永久磁石⑦として、磁束(フラックス)が約1,000ウェーバ、磁束密度が約4,000テラス程度のものが使用される。

なお、第1図の測定計の回路図において、検出計のあとに接続される演算回路④は、検出量の直線性やログ性への変換、各種成分と濃度と指示に対する電氣的勾配・温度勾配・PH勾配などの補償や補正、およびゼロ調節の加減などを行なう電気回路であり、また出力回路⑥はアナログまたはデジタルの測定表示および制御出力を得る電気回路であることを示す。また、第1図の検出計④は検波機能のもとに高周波信号から低周波の信号を取り出している。

次に、前記した高周波発生器①を含む回路系、

加えると、核磁石はこの高周波磁界によって強制的に振動させられる。そして、核磁石は許された任意の2つの位置の間の位置エネルギーの差を ΔE 、ボルツマン定数を h として、高周波磁界が $\Delta E = hf$ を満足するような周波数 f をもつとき、核磁石はこの2つの状態間を転移する現象、即ち共鳴現象を生ずる。その際、低エネルギー位置から高エネルギー位置へ転移する核の数が、高エネルギー位置から低エネルギー位置へ転移するものより多くなる。従って多数の核を考えた場合、平均のエネルギーは高くなり、そのために必要なエネルギーは高周波磁界から供給されることになる。本発明の高周波発生器①を含む同調回路系において、共鳴現象のため周波数がズレることになる。即ち、高周波コイル間の電磁波のエネルギーが核スピン系(別言すれば測定試料である溶液成分のエネルギー準位の遷移)で消費されるため、その発振振幅が僅かに小さくなり(一種の振幅変調波となる)、結果的に第2図で説明したようにQ値($=V_c/v$ 値)が低下することになる。本発明はこの

即ち同調回路系において、測定溶液の状態量変化に応じて検出されるQ値が変化することの理由を、前述した測定溶液の静電容量(C_s)や電気抵抗(R)のほかにもどのような要因に基づいているかについて説明する。これは、本発明が利用している測定原理と本発明の測定計の適応範囲を説明することになるものである。

あらゆる物質は固有の磁気飽和と角運動を有しており、これに外部磁界が加わると磁気飽和の方向は外部磁界の方向に一致しようとする。これはこの方向が最も位置エネルギーが小さいからである。あらゆる物質の核の磁気飽和のとりうる状態は、スピン量子数(角運動量の大きさ)で決まり、核磁石がとりうる方向はそれぞれ異なる。例えば、プロトンでは1/2、窒素では1、塩素では3/2というように決まった方向を示す。これら位置における核と外部磁界との間の磁氣的エネルギーは外部磁界との傾斜が大きいほど大である。

そこで、前記したように配列している物質の原子核に、さらに外部磁界に直角な高周波の磁界を

変化量を検出計にて電圧値または電流値で検出して測定試料の状態量の変化を求めようとするものである。

本発明の測定計は、前記した核スピン系の共鳴現象を利用しているため、物質の種類や成分変化を正確に反映しているのである。これは、前記した状態間のエネルギー差の ΔE は、外部磁界の強さ H に比例するから($\Delta E = hf = \alpha h$)、 $f = kH$ の関係が得られること、そして k 値は原子核の種類によって定まる定数で、核の磁気飽和や角運動量などによって決まるものであることからみて当然のことである。

本発明の成分測定計により測定溶液を測定するには、測定溶液を試料容器③に満たして行なえば良い。試料容器③は、ガラス製でもプラスチック製でもよいが、誘電率の一定なものを選定して用い、第1図に示されるように同調回路の高周波コイル②の中に挿入すれば良い。

なお、第1図は測定溶液を非連続式に測定する態様が示されているが、連続式に測定できること

はいうまでもない。

連続的に測定するには、例えばある反応系から測定溶液を連続的に抽出し、試料容器③の下部入口から試料容器③内に供給するとともに、上部出口から反応系に測定溶液を戻すようにすれば良い。試料容器③への測定溶液の供給は、定量ポンプまたはヘッダータンクにより、所望の供給速度、例えば1~5ℓ/分の割合で供給すれば良い。

本発明の成分測定計の適用範囲は、既に説明したように、測定溶液の状態変化量を明確な原理に基づいて電気量に変換しているため、溶液濃度、特に濃度溶液の濃度測定にとどまらず、固液分散系溶液いわゆるss値に相当する固形濃度を含む濃度測定、溶液成分の性質や性状（無極性、絶縁性、磁性、非磁性など）の測定および検知が可能である。

本発明の成分測定計は、いかなる成分の測定溶液とも接触することなく非接触的に状態量の変化を測定（または検出）することができること、およびサンプリングするようなことはせず、非破壊

液した。

(Ⅲ) 電気的條件

●高周波コイル…1(φ)エナメル線を測定容器に10回、巻着させた。

●高周波発振器…発振周波数27MHz、(出力10mV程度、但し出力はオシロスコープで測定)

●交番電流発生器…20KHz、出力2.V

●検出計…電圧計を用いて検出し、出力回路に0~5.Vを出力させ、これを0~10目盛(メーター指示)に対応させた。

(Ⅳ) 測定結果について

HClの2N~6N濃度の濃度溶液を用いて測定実験(at15℃)を行ない、第4図の結果を得た。比較実験の間接的測定法であるフロート式比重計による精度と極めて高い相関を示した。

(実施例2)

実施例1の測定装置を用いて(NH₄)₂SO₄の30~50wt%濃度の濃厚溶液を測定(at20℃)し、第5図の結果を得た。この場合も、実施例1と同様、間接的測定法であるフロート式比重計による精度と極

的にプロセスのライン中の状態量の変化量を測定(検知)することができること、タイムラグや誤差が皆無であり、合理的な工程制御管理、高生産性、品質管理等を可能にする。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明するが、本発明の要旨を超えない限り本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

ここでは、本発明の成分測定計の有効性を、フロート式比重計と比較して検討してみる。

(Ⅰ) 測定装置について(第1図参照)

(i) 測定容器

●バイレックスガラス製で、180(ℓ)×50(φ)×1(t)、容積約270mlのものを使用した。

●測定容器の下部に測定溶液入口、上部に測定溶液出口を設けて連続的に測定できるようにするとともに、温度センサも設置した。

(ii) 通液条件

定量ポンプにて3.9ℓ/分の割合で測定溶液を通

めて高い相関を示した。

(実施例3)

実施例1の測定装置を用いてプリント配線基板製造時におけるアルカリ・エッチャントの全銅(Cu)濃度を測定した。アルカリ・エッチャントは、NH₄OH/NH₄Cl/Cu⁺⁺の建溶液を用いて銅を酸化溶出させるもので、エッチング液中にCu⁺⁺(cupric)とCu⁺(cuprous)の全Cu濃度が次第に高くなる。エッチング速度を適正なものに維持するためには該全Cu濃度([Cu⁺]+[Cu⁺⁺])を所定の範囲、例えば140~160g/ℓに正確に維持しなければならない。なお、当業界においては、間接的な測定手段であるフロート式比重計による測定が大勢を占めている。

pH=10で、20℃と50℃のもとで測定した結果を第6図に示す。本発明の測定装置による結果はフロート式比重計によるものと極めて高い相関を示すとともに、精度(分解能)が高く有効であることが確認された。また再現性についても、測定装置ONした後に通液した場合も、あるいは通液後に測定装置をONした場合も、いずれも誤差なく測定す

ることが確認された。

(実施例4)

実施例3と関連して、プリント配線基板を連続製造する場合、アルカリ・エッチャント中の全Cu濃度の管理に本発明の測定装置が有効かどうか実験した。

実施例1で使用した本発明の測定装置に、エッチング液槽(液温 $50^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$)からアルカリ・エッチャント($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{Cu}^{++}$ 系など)を連続的に導き、全Cu濃度の管理目標点として

●上限値 160g/l, 測定装置の指示値 7.75

●下限値 150g/l, 測定装置の指示値 4.5

を設定し、連続操業におけるアルカリ・エッチャント中の全Cu濃度を管理した。指示値が7.75に達したとき、これに基づく電気信号により補充液供給用ポンプを作動させてエッチング液槽に補充液(NH_4OH 系)を供給し、この供給量に見合った量をエッチング液槽から排出させた。なお、通常の Cu^{++} を含むアルカリ・エッチング操作において、生成する Cu^{+} は酸素や適切な酸化剤により Cu^{++} に

酸化されているため、補充液には Cu^{++} を含まないものが使用される。また、指示値が4.5に達したとき補充液供給用ポンプを停止して補充液の供給を停止させた。

結果を第7図に示す。第7図より第6図の結果とおりの精度と再現性を反復し本発明の測定装置は連続操業におけるアルカリ・エッチャント中の全Cu濃度を管理するうえで極めて有用であることが判る。

(発明の効果)

本発明の新たな測定手段である高周波を利用した測定溶液中の成分測定計は、測定溶液を接液することなく非接触的に測定できること、及びサンプリングするようなことはせずに非破壊的にプロセスのライン中の状態変化量を測定できること、タイムラグや誤差が皆無であるなどの優れた特徴を有するものである。従って、本発明の成用測定計は、各種の測定溶液の状態変化量(濃度、性質、性状など)の測定ならびに検知はもとより、化学プロセスにおいて合理的な工程制御管理、高生産

性、品質管理等に極めて有用である。

4. 図面の簡単な説明

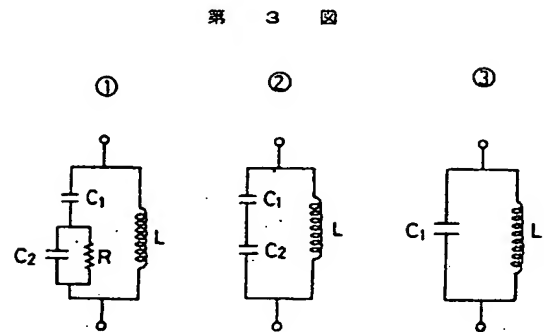
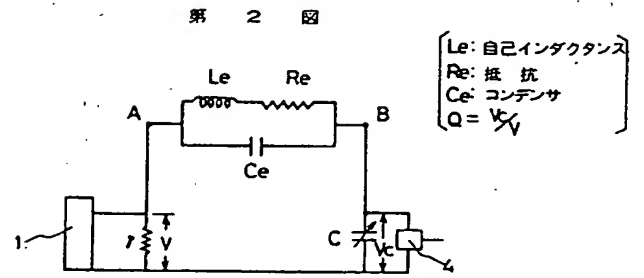
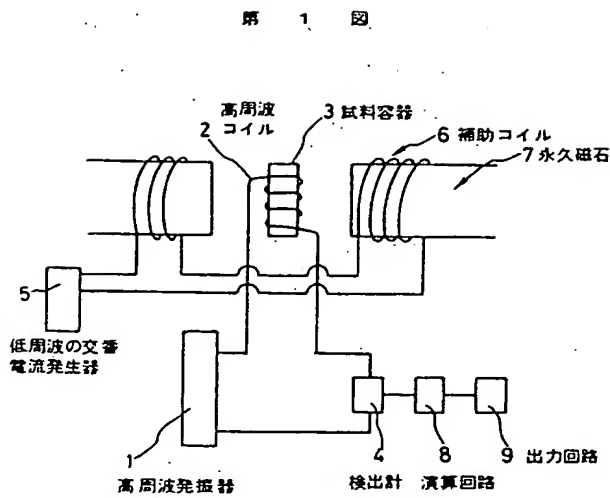
第1図は、本発明の高周波を利用した測定溶液中の成分測定計の回路図を示す。第2図は、本発明の成分測定計を構成する同調回路のQ値の説明図である。第3図①～④は、本発明の成分測定計を構成する同調回路の一部の等価回路図である。第4図は、本発明の成分測定計を用いて HCl 濃度を測定したときの結果をグラフに示したもので、第5図は、本発明の成分測定計を用いて $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度を測定したときの結果をグラフに示したもので、第6図は、本発明の成分測定計を用いてアルカリ・エッチャント中の全Cu濃度を測定したときの結果をグラフに示したもので、第7図は本発明の成分測定計を連続操業時におけるアルカリ・エッチャント中の全Cu濃度の管理に適用したときの結果をグラフに示したものである。

- 1…高周波発振器 2…高周波コイル
- 3…試料容器 4…検出計
- 5…低周波の交番電流発生器

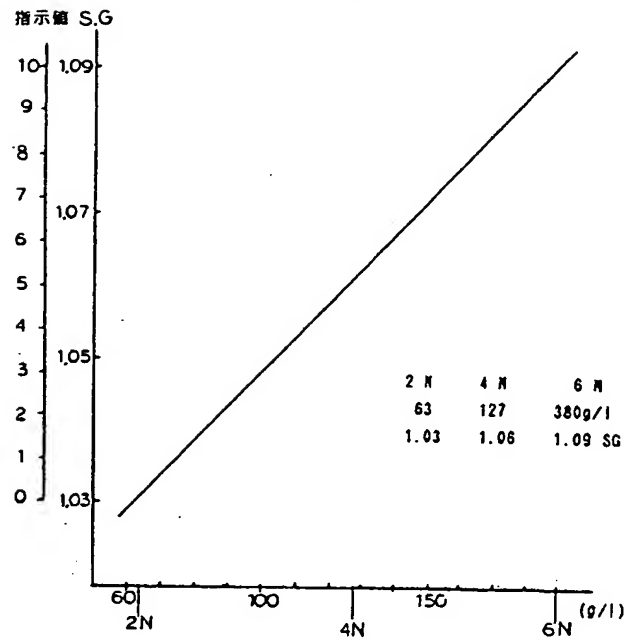
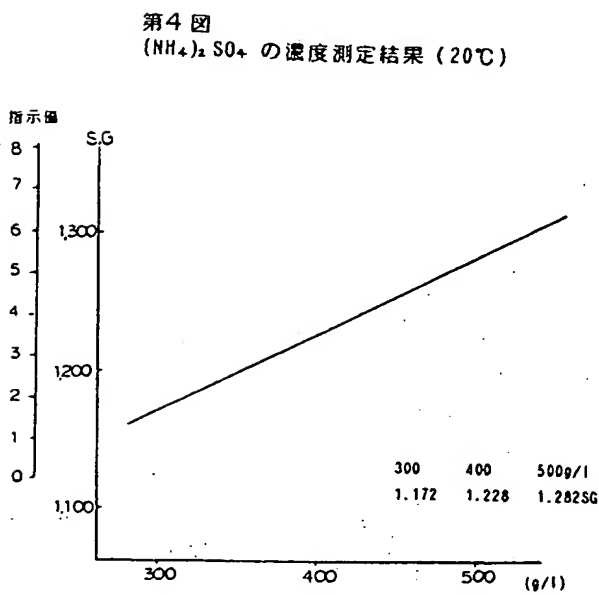
6…補助コイル

7…永久磁石

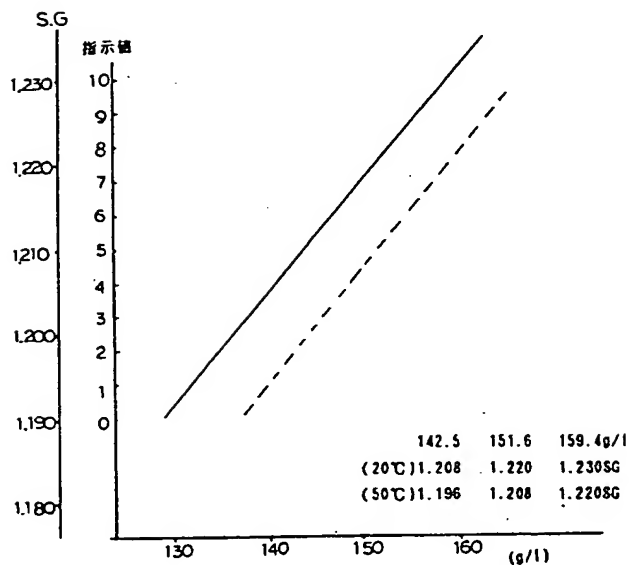
特許出願人 株式会社ヤマトヤ商会
代理人 井理士 水 野 喜 夫



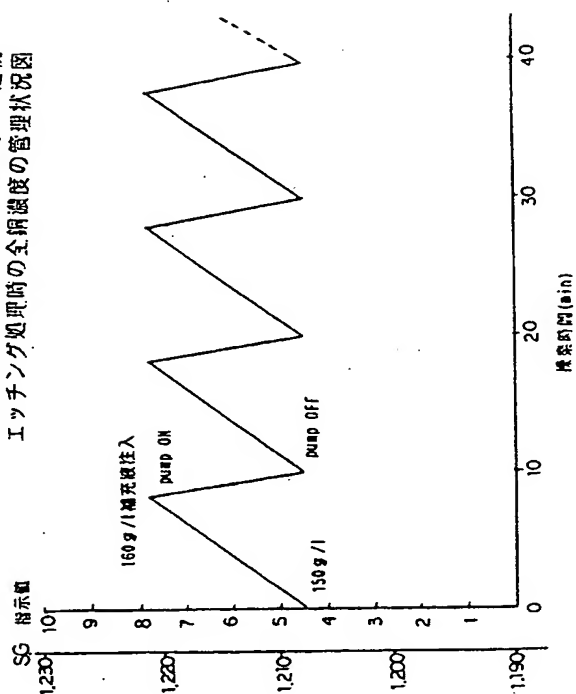
第5図
HCl の濃度測定結果 (15℃)



第6図
($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$)²⁺ エッチング液中の
全銅濃度の測定結果
(PH=10, 20℃, 50℃)



第7図
($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$)²⁺ エッチング液を用いた連続
エッチング処理時の全銅濃度の管理状況図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.